

時間が経つと、お酒はおいしくなるか？

— 水-エタノール間の相互作用に及ぼす溶質の効果 —

北 條 正 司*

1. はじめに

紀元前3世紀、中国の戦国時代に著された「荀子」の中に、「青は藍より出でて、藍よりも青し」の有名な言葉がある。その直後には「氷は水からできたものであるが、水よりも寒い」との意味の文が続き、「出藍の誉れ」を補足・補強している。ここで、わたしは「酒は水と酒精（エタノール）からなるが、水と酒精だけよりも貴（美味）なり」と記しておきたい。

あらゆる酒は、その主成分が水とエタノールでありながら、単なる「水-エタノール混合物」とは、明らかに異なっている。酒は人が飲用できるものであるが、「水-エタノール混合物」は飲用可能な状態にはないので、通常は誰も口にはしない。それでは、一体、酒と「水-エタノール混合物」はどこが違うのだろうか。実は、この疑問に答える「鍵」がある。それは、戦後、生活物資が極端に不足していた頃、学校の理科実験室などから入手したエタノールと水を混ぜ、それにコハク酸を加えて、飲める「酒」を造ったという。私が、この「人工的な酒」の話を大学院時代に、研究室の先輩から初めて聞かされたときには、「そのようなバカなことをしてまで、酒が飲みたいものなのか」とあきれ返ったことを思い出す。戦前に、理化学研究所では、日本酒の成分を詳細に調べ、日本酒の味に似せた「人造酒」を造り上げたことはよく知られている。「水-エタノール混合物」に酸や糖などを添加したことは間違いないが、「飲める酒にとって必須な成分は何か？」または「熟成の原因」が明らかにされた訳ではなかったのである。はたして「鍵」はコハク酸なのだろうか。

2. 醸造酒と蒸留酒

酒は、ブドウなどの果実に含まれる糖や穀物などに由来する糖分を、酵母（微生物）がアルコールに変化させたのである。このアルコール発酵は微生物の体内で起こり、大変効率的ではあるが、通常の化学反応に比べると非常にゆったりとしたペースで進行して行くので、アルコール濃度がある程度高くなるには、時間がかかる。酒類は、ビールやワイン、日本酒などの醸造酒とウイスキーやブランディー、ウオッカ、ラム酒などの蒸留酒に大別できる。ビールや日本酒などの醸造酒は、アルコール発酵が終了すると、その後は比較的速やかに消費される。一方、蒸留酒は、醸造によりできた「もろみ」を蒸留し、アルコール濃度を高めており、長期保存にも適している。蒸留酒のうちウイスキーやブランディーは、木製（オーク材）の樽中で数年以上の熟成を経ているので、まろやかな味に変化している。しかし、長期熟成を伴わない焼酎やウオッカなどの「ホワイトリカー」は、アルコール刺激が強く飲み難いので、酸味と甘味成分を添加したり、清涼飲料水を混ぜ合わせるなど、カクテルとして飲用されることが多い。

3. 熟成と時間

一般に、酒類は時間が経つとおいしくなるのであり、熟成を経ない酒は、味が悪いとされたりする。水とアルコールを混ぜ合わせると、いかなる混合比においても、簡単に両者は混合する。しかし、微視的に見ると、「水のかたまりやエタノールのかたまりがあちらこちらに存在したままである」が、「時間経過と共に、水とアルコールの微視的な混合が進行して、味がまろやかに変化する」と信じられてきた。長い熟成時間を短縮する手段として超音波照射や微細構造を持つフィルターに

*高知大学理学部物質科学科 〒780-8520 高知市曙町2丁目5-1

よる濾過（微視的混合を促す？）が有効であると主張され、これらの「技術」が特許とされているほどである。

4. 熟成酒中の水とエタノールの強い相互作用

これまでなされてきた研究により、「熟成酒」中では、水とアルコールが形成する、いわゆる「クラスター」は大きくなっているとされてきたが、その一方で、逆に、小さくなっていると主張する研究グループもある。このように熟成については「定説」として信じるに足るものがあまりはつきりしていないので、確かな研究を進めるには、よりどころになる理論ないし考えをしっかりと見定めておく必要がある。「熟成した酒」または「飲みやすい酒」の中では、水とアルコール間の相互作用が強くなっているという考えは、現在の溶液化学の研究者によって共有されている概念といえる。

ここでは、水-エタノール混合溶液中の水素結合による水およびエタノールの構造性におよぼす溶質（溶存成分）の効果について解説し、「酒類の熟成機構」を解き明かす。「水の構造性」という耳慣れない用語が出てきたので説明しておく。固相である水中では、水分子中のOH部と隣接水分子のO部位が作用する水素結合(O-H---O)によって、水は三次元の強固な構造を取ることができる。液体の水中においても、意外に強く、この構造が保たれている。酒類中には主成分である水とエタノールの他に、数百種類に上る各種の化学成分（エタノール以外のアルコール類、有機酸、ポリフェノール類、糖類、アミノ酸、エステル、ミネラル成分など）が含まれている。

先に結論を述べて述べておくと、これらの成分のうち、特に、有機酸と（ポリ）フェノール類がウイスキーなどの「酒の熟成」に対し、本質的に重要な効果を与えることがわかってきた。熟成に及ぼす時間（経過）は第一次的に重要ではなく、

副次的なものでしかないことが明らかになったのである。言い換えると、「水-エタノール混合物」が飲料可能（または飲みやすい）状態に変化するには、必ずしも「時間」は必須条件ではない。アルコール発酵に伴う過程で生成するなど、当初から酒中に存在していたか（醸造酒）、酒自身が樽の中で時間をかけて獲得していくか（長期熟成蒸留酒）、または、人為的に添加されるのを待っているか（カクテル）は問わず、そこに酸類やフェノール成分が十分に存在しているか否かが問題なのである。

5. おいしい水

お酒の中の、酸類やフェノール成分が、単なる「水とアルコールの混合物」を飲料可能な状態（飲みやすい状態）に変化させるのであることが分かった。それでは、そのようなことが本当なのか、果たして、何かの装置を使って測定し、数値化できるのかが疑問となるが、それがなんと可能になったのである。これから、「飲みやすさの数値化」について述べたいが、その前に、まず「おいしさの基準」について考えて見ることにする。

食物の味の要素としては、「甘味、塩味、酸味、苦味」の四要素の他に、アミノ酸による旨味、タンニン（柿渋、茶）などによる渋味、コショウやトウガラシなどの香辛料による辛味などがある。「おいしさ」はこれらの味だけで決められるのではなく、さらに、香り（匂い）、見た目のよさ、温度、物理的食感、歯で噛んだときに出る音（カリカリ、バリバリなど）、飲食者の嗜好や状態（好き嫌い、心理状態、空腹か）などが複雑に絡みあった総合的なものである。そのため、「人の好みは説明できない」と同様、「おいしさは科学できない」と、一般には、思われてきたかも知れない。しかし、おいしさに関する研究は着実に進んでおり、味を感じる受容体や神経メカニズムの研究が進み、個々の化学物質ではなく味そのものを測る「味覚セン

サー」もすでに開発されている。2003年には、香川大学農学部名誉教授の山野善正先生らにより「おいしさの科学研究所」が設立され、味、香り、食感など知覚に関するメカニズムの研究やおいしさを数値として表す測定器などの開発が進められようとしている。

おいしい水については、溶存する化学成分の観点から、おいしい水の指標が提案されている。また、水の状態（水素結合による構造性）を核磁気共鳴装置（NMR）で観測し、数値化する試みもある。この中には、東京都練馬区の水道水と郊外の昭島市の水道水を比較して、測定値（ ^{17}O -NMRシグナルの半値幅）の小さい昭島市の水の方が「水クラスターが小さい」ので、おいしい水であると主張した人がいる。この説は、誤りを含んでいると思われ、強い批判にさらされているが、簡単で分かりやすいので、今でも根強く信じている人が大勢いる。このように、ときどき、解釈に誤りが付きまとうこともあるが、NMR法は、水の構造性を観測するための優れた方法であると言える。

「おいしい酒」に向けて研究を開始したとき、私たちは、「冷たい水はおいしい」とよく言われることに注目した。なるほど、生ぬるい時には飲みたくない程まずく感じる水でも、冷蔵庫で冷やすなり、氷を加えて温度を下げると、グイグイ飲めるようになることは誰でも経験している。これは、なぜだろうか（ここでは、いやな匂いなどはないことを前提にしている）。水は、低温であればあるほど氷の構造に近い状態であるが、高温ではその構造がかなり失われる。この構造性的変化は、プロトン（ ^1H ）NMRの化学シフト値の変化と対応していることが分かっていた。温度が低く水の構造性が高いと、化学シフト値は大きいのである。そこで、比較的単純な発想から、「化学シフトの値が大きく、水の構造性が高ければ、おいしい水である」すなわち、「化学シフトの値が大きい⇒おい

しい水」と考えてみた。

6. 水の構造性とプロトン NMR

体積比で20%のエタノールと80%の水からなる溶液に種々の塩を加えると、大抵の塩は、水（およびエタノールの）OHプロトン化学シフト値を小さくすることが分かった。例外的に、塩化マグネシウムとフッ化カリウムは、逆に、化学シフト値を大きくした。これらの実験では、ある塩の陽イオンと陰イオン両方の効果の和が観測されているので、各イオンの効果を評価するには、何か一つのイオンでも、その効果の値を知っておく必要がある。それを実験的に求めるのは不可能なので、ここでは、アンモニウムイオンの効果をゼロと仮定した。1 mol/lの NH_4Cl による実験値が-0.048であり、 Cl^- にはマイナス0.048が割り付けられた。ここで、マイナスの値は、構造破壊性を示し、一方、プラスの値が大きいと、構造形成能が高いことを意味する。このようにして、各陽イオンと各陰イオンの値が算出できた。その結果をまとめてみると、面白いことに気付く。マグネシウム、カルシウム、リチウムなど電荷当りのイオン半径（ r/z ）の小さい金属イオンは、水の構造性を発達させるが、それ以外のアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンは、構造性を壊すのである。陰イオンについても、電荷当りのイオン半径が小さいフッ素、硫酸イオンは、水の構造性を形成するが、その他のハロゲン化物イオンや硝酸イオンは、逆に破壊する方向に作用する。

20%EtOH溶液中で、強酸は完全解離するので、上に述べた塩と同様の扱いができ、そして、水素イオン（プロトン）は、強く水の構造性を形成する（ $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/l}$ 当り0.424）。酢酸などの弱酸は電離度が小さいので、溶液中には、プロトンはわずかしか存在していないのに、構造を形成する効果はかなり高く観測された。弱酸による効果のうち、解離プロトンに基づいて算出される値は、

全体の数%を説明できるに過ぎない。結局、弱酸については、非解離の酸分子 (HA) による効果が大部分を占めることが分かった。例えば、1 mol/l の酢酸の場合、観測値は0.071で、解離プロトンの寄与分は0.002と計算され、それは、観測値全体のわずか3%にしか過ぎない。また、酢酸イオンなど、弱酸から生じる陰イオン (A^-) は、水の構造を形成する方向に作用するが、その効果は十分に大きく、酢酸程度の酸解離定数を有する弱酸の場合、酸分子の効果と同等であることを発見した。弱酸はプロトン (または水素結合) を外に出そうとする物質 (プロトン供与体) であり、弱酸から生じた陰イオンは、プロトンを受取ろうとする物質 (プロトン受容体) である。プロトン供与体とプロトン受容体は、それぞれ、水分子にプロトンを押し付けることにより、逆に、水分子からプロトンを奪い取ろうとすることにより、水の構造を強めることができると考えられる (図1参照)。

プロトン解離がほとんど起こらないフェノール類にも、水の構造形成能があることが分かった。ポリフェノールの一種であるカテキン類やアントシアニン類の水構造形成能力は大変大きい。分子量が約1,700であると見なされているタンニン酸の効果は、1 mol/l 当りでは、最高値 (約2.0) を示した。タンニン酸を加水分解すると没食子酸が得られる。この没食子酸の効果が高いことは、言うまでもない。芳香性が高くバニラとして知られているバニリンなどのベンゼン環をもつアルデヒド類も、水 (およびエタノール) の構造性を強めるが、一方、酢酸エチルなどのエステル類には、構造性を高める効果はないことが分かった。グルコースやソルビトールなどの糖類にも、はっきりした水構造の形成能は見出せなかった。

7. 水-エタノール間のプロトン交換

プロトン NMR の化学シフト値の解析により、

水-エタノール溶液中で、酸類やフェノール成分が水の構造性を強めていることが分かった。水は構造が発達すると、固体の水のような椅子型の六角形をした構造が三次元に広がることは周知の事実である。もちろん、液体である水は固体の水とは異なり、ある一つの H_2O 分子がずっとその場に留まれるわけではないし、水素結合による分子間結合は、結合状態にあると思った次の瞬間には、非結合状態になっており、さらに、次の瞬間には、再び、結合状態に戻っているかも知れないのである。

水とエタノールの混合物中では、加えられたエタノールにとって、都合の良いように水分子の配置が変わっていると考えられることができる。しかし、たとえ近接していたとしても、水分子とエタノール分子は、互いには、必ずしも相互作用 (やり取り) をしている訳ではない。例えば60% EtOH 溶液中では、水とエタノールの OH プロトンのシグナルは別々に観測されるので、両者間でプロトン交換をしていないことが理解できる。ここで、極少量 (10^{-4} mol/l) の酢酸を添加すると、二つのシグナルは合体し、一つの (比較的幅の広い) ピークに変わり、両者間でプロトン交換が起こるようになる。酢酸濃度を増加させると、ピークは、その線幅が狭くなると共に、低磁場側にシフトする。このピークの変化は、プロトン交換がさらに活発になったことと、水 (およびエタノール) 構造が強まったことに対応する。

水とエタノール間のプロトン交換は、酸の添加 (H^+) だけではなく、水酸化ナトリウムの添加 (OH^-) によっても引き起こることが知られていた。しかし、pH が7付近の中性条件下でも、塩やプロトン供与体、受容体の共存によって、プロトン交換が引き起こされるようになることを、私たちは初めて観測したことを付け加えておく。

8. ウイスキー中の酸類とフェノール成分

「水とアルコール間の親密な結合」を助長するのに、酸類やフェノール成分が有効であることが、プロトン NMR の化学シフト値の解析により明らかになったが、実際の酒では、どのようにしているか、調べてみた。

オーク材で作られた樽の中で、熟成を経るにつれ、ウイスキー中の成分の存在量は変化していく。蒸留直後は、無色透明であったウイスキー原酒は、次第に褐色ないし琥珀色に着色し、さらに色が濃くなる。有機酸類は多種類存在するが、酸の成分量を個別的にはなく、全体量を酸度（水酸化ナトリウムによる滴定量）として分析してみると、その値は熟成年数と共に増加し、また、同様に総フェノール量（タンニン酸量で表示）も年数と共に増加する。特に、総フェノール量は、着色強度と非常に良い比例関係を示した。また、熟成が進んだウイスキーの pH は 3.5 程度まで下がっている。ここで、大変重要なポイントを述べておかねばならない。それは、樽中の保存年数が全く同じでも、熟成樽の種類により、中のウイスキーの熟成度が全く異なることである。新樽やシェリー樽の中のウイスキーは、保存年数とほぼ比例して、上記の変化が進むが、何回も使い古した旧樽中では、20 年以上保存しても、あまり着色せず、酸度や総フェノール量が極端に低いままであり、熟成はほとんど進んでいないのである。このように、新樽やシェリー樽では、樽の木材成分や樽材中にあらかじめ染み込んでいたシェリー酒（ワインの一種）の成分が浸出してきて、ウイスキーの熟成に大きく寄与していることが分かった。熟成がうまく進んだウイスキー中には、カリウムイオンが多く含まれているが、これは、植物（オーク材やブドウ）に取り込まれていたカリウムが、時間をかけてウイスキー中に溶け出してきたものと考えられる。

ここで強調しておきたいことは、ウイスキー原酒のプロトン NMR を測定すると、その化学シフト値により、熟成度を判定できるようになったこ

とである。ウイスキー原酒の褐色ないし琥珀色の着色強度を見るだけでも、熟成の進み具合がわかるが、私たちは、そのことを科学的に裏付けたことになる。結論を言うと、「良い香りと味」や「強固な水素結合」を高める成分を獲得するのに、木製樽中での長期熟成は必要不可欠であることに間違いはない。しかし、それは、「ただ時間が経つと、自然に、または当然のこととして、水とエタノール間の相互作用が安定化する」ことを意味しているのではない。たとえてみれば、高校時代に 3 年間、ただ時間を過ごすだけでは、大学に入学できないのと同じである。大学生（おいしいお酒）になるには、高校で（適正な樽中で）、学力や受験技術を身につける（酸類やフェノール成分を獲得する）ことが必要条件である。

9. おわりに

「おいしいお酒を造るためにはどうすればいいのか」という極めて現実的な課題から、この研究は始まり、「お酒の熟成とは何か」という大変大きなテーマに広がってきた。初めに、酒造りには、どのような水が良い水かが問題になった。このようなことから、「おいしいお酒」は「おいしい水」と同様の原理に基づくのではないかとの仮説を立てた。冷たい水、レモン水、ポリフェノールをたっぷり含んだ緑茶や紅茶はなぜおいしく感じるのかを考えてみた。これらのおいしく感じる水に共通していることは、水素結合による構造的な発達していることである。このような固体の氷に近い構造を取る水を、なぜか人は「良し」としているのかも知れない。水とアルコールが混合している（お酒の場合にも、アルコールが混合していない場合に似た様式に沿って、水の構造が発達すると、アルコール刺激が軽減し、（水と同じように）ゴクゴク飲める酒に変わるのではないかと思いついたのである。

酒の熟成については、あまりにも多くの人々の

これまでの研究や思考，思い込みであふれている。私は，化学者の立場から，「酒の熟成の原因は何か」すなわち，「どうすれば飲みやすいお酒に変わるのか」という課題に挑み，何とか，一つの結論に達することができた。しかし，私が提案した学説は，単に，ある一方向から見た「お酒の飲みやすさ」を説明しているに過ぎず，全般的な「おいしさ」の原因を明らかにしたという訳ではではない。日本のある食品メーカーの特許の中に，クエン酸や酒石酸，リンゴ酸など有機酸を加えて辛味を軽減した「練り芥子」（水分量56%以上）の製法というのがある。有機酸を適量添加することにより，食品・飲料中の刺々しさが感じられにくくなるのは，水の構造的な発達（「水らしさ」の増大）に関係しているのかも知れない。

ここに述べたことは，地元の酔鯨酒造の研究員

であり，高知大学理学研究科博士後期課程社会人学生である能勢 晶と共に研究を進めた成果に基づいている。研究の過程では，ニッカウイスキーの仙台工場長やチーフブレンダーのご支援を受け，また，地元で滞在したアサヒビールの研究員との意見交換などを通して，ここまで研究が進展できたことに感謝する。

参考文献

- 1) A. Nose, M. Hojo, and T. Ueda, J. Phys. Chem. B, 108, 798-804 (2004).
- 2) A. Nose, M. Hojo, M. Suzuki, and T. Ueda, J. Agric. Food Chem., 投稿中.
- 3) 「化学研究 生中継！」高知大学化学系教官編，(株)南の風社，2004年5月発行予定.

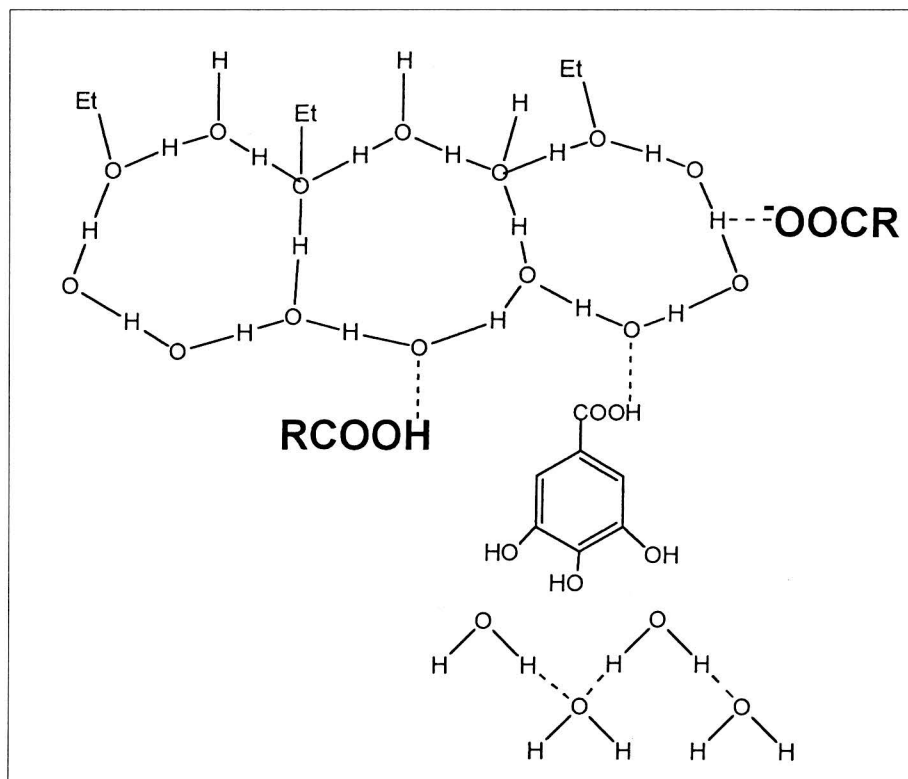


図1 水とエタノール分子間の親密な結合状態のモデル

水素結合供与性や受容性が高い物質（酸や共役塩基）によって水の「氷構造」が保持されている。